

A körforgásos gazdaság vegyiparba épülésének példája: Újszerű, gazdaságos eljárás és berendezés technológiai hulladékvizek újrahasznosítására*

Haáz Enikő¹, Tóth András József¹, Nagy Tibor¹, André Anita¹,
Tarjani Ariella Janka¹, Fózer Dániel¹, Angyalné Koczka Katalin¹,
Valentínyi Nóra¹, Manczinger József¹, Rácz László¹, Tölgyesi László²,
Réti Gábor², Mizsey Péter¹

¹Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem,
Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

²Egis Gyógyszergyár Zrt.

KIVONAT

A finomkémiai iparokban, főként a gyógyszeriparban a gyártástechnológia során nagy mennyiségű folyékony hulladék, ipari hulladékkoldószert keletkezik. Ezek kezelése fontos kérdés, hiszen ártalmatlanításuk sokszor az egész technológia költségének legnagyobb hányadát teszi ki. Ezért olyan oldószert regenerálási eljárások kidolgozására van szükség, amelyek anyagilag kedvezőek a gyár számára és lehetőség van vagy az adott technológiában, vagy esetleg máshol újra felhasználni az oldószert. A desztilláció sok esetben jó megoldásnak bizonyul, de nagy gőzfogyasztása miatt sokszor nem kifizetődő a gyár számára.

Munkánk során szerves halogéntartalmú hulladékvizeket vizsgáltunk, laboratóriumi és félüzemi kísérleteket végeztünk. Megállapítottuk, hogy a hulladékvizekből halogén vegyületet eltávolító, általunk tervezett desztillációs berendezés sikeresen üzemel az iparban.

Kulcsszavak: desztilláció, technológiai hulladékvíz, oldószert regenerálás, körforgásos gazdaság

ABSTRACT

Eniko Haaz, Andras Jozsef Toth, Tibor Nagy, Anita Andre, Ariella Janka Tarjani, Daniel Fozer, Katalin Angyalne Koczka, Nora Valentini, Jozsef Manczinger, Laszlo Racz, Laszlo Tolgyesi, Gabor Reti, Peter Mizsey: An example of implementation of circular economy in the chemical industry: Novel and economically feasible process and equipment for reuse of process waste waters

The circular economy has the basic principle that the industrial production should follow the principles of the nature, that is, there should be no waste of any technology. If there were waste inevitably produced it should be recovered and recycled into that technology where it can be used.

In the fine chemical industry, particularly in the pharmaceutical industry over the production processes, large amounts of liquid waste, industrial

*A munka egyes részei már publikálásra kerültek. (Tóth András József, Haáz Enikő, Mizsey Péter: A vegyészmérnöki tudomány a hulladékvizek ártalmatlanításában: műszaki megoldások a körforgásos gazdaság jegyében, Élet és Tudomány, közlésre elfogadva)
Levelezési cím: ajtoth86@gmail.com

wastewater, so called process wastewater (PWW) is inevitably generated. The treatment of such PWWs is an important issue, since PWW's disposal is often the largest share of the entire cost of the technology. Therefore, the development of such solvent regeneration processes are needed that can be feasible and financially beneficial. The regeneration process should also fit into the basic technology.

The distillation in many cases proves to be a good solution but due to its relatively high steam consumption often cannot be economic.

For our organic halogen-containing process wastewaters, a new rectification based treatment and recovery process is developed and tested in pilot plant. It is found that the halogen compound removal from PWWs can be completed with a target oriented rectification. The distillation equipment we designed successfully operates in the industry.

Keywords: distillation, process wastewater, solvent regeneration, circular economy

BEVEZETÉS

2015. év végén az Európai Bizottság elfogadta a körforgásos gazdasággá alakulást elősegíteni hivatott dokumentumcsomagot. Ez arra ösztönzi a vállalatokat és a fogyasztókat, hogy az erőforrások felhasználása gazdaságosabban történjék. A körforgásos gazdaság felismeri, hogy a környezetterhelés számos esetben nem csökkenthető csupán egyetlen termelési folyamaton belül, mert elkerülhetetlenül keletkezik hulladék. Ezért a termelési, fogyasztási és hulladékkeletkezési folyamatokat össze kell kapcsolni, és a természetben eleve meglévő körforgást kell az iparban is megvalósítani. Az ipari szimbiózist kell előmozdítani, vagyis az egyik ágazat hulladékát egy másik ágazatban nyersanyagként hasznosítani (IETC 2015; EB 2014). Az 1. ábra szemlélteti a körforgásos gazdaságot (Vadász, NZs (szerk.) 2016).



1. ábra. Körforgásos gazdaság (Vadász, NZs (szerk.) 2016)

A program cselekvési tervében szerepel többek között egy jogalkotási javaslat a szennyvíz újrahasználására vonatkozó minimum-követelményekről (Vadász, Zs

(szerk.) 2016). A program más ágazatokban is a visszaforgatást ösztönzi, végcélként meghatározva azt, hogy 2030-ra a lerakóban elhelyezett hulladék arányát 10% alá csökkentsük (Tóth, AJ & Haáz, E & Mizsey, P 2016).

Annak ellenére, hogy a vegyipari környezetközpontú folyamattervezésben a hulladékok keletkezésének megelőzése a cél, számos esetben mégis elkerülhetetlen, hogy hulladék keletkezzen. Erre tipikus példa a technológiai hulladékvizek esete, melyek különösen a finomkémiai iparágakban, ezek közt kiemelten a gyógyszeriparban keletkeznek. Ilyenkor hatékony csővégi hulladékkezelés szükséges a közvetlen kibocsátás helyett (Mizsey, P 1994). A csővégi hulladékkezelési módszerek esetében fontos ügyelni az esetlegesen visszanyerhető anyagokra, illetve azok recirkulációjára.

Szennyvizek esetében a szerves szennyezők eltávolításakor általában a biológiai szennyvíztisztításra gondolunk, melyet mechanikai műveletekkel kombinálhatnak. A biológiai szennyvíztisztítás egyrésztől tipikus csővégi hulladékkezelés, melynél a recirkuláció szinte teljesen lehetetlen, másrésztől pedig nem mindig alkalmazható, mivel a nagy szervesanyag-tartalmú technológiai hulladékvizek esetében műveleti korlátai is vannak (Getzner, M 2002; Bélis-Bergouignan, M-CI & Oltra, V & Saint Jean, M 2004). Lakott területeken az önkormányzatok sem engedik alkalmazását az esetlegesen hiányzó védőtávolság miatt. Ezért vegyipari üzemekben, különösen lakott települések közelében más vízkezelési alternatívákat is figyelembe kell venni, pl. fiziko-kémiai módszereket. A hulladékégetés kizárja a recirkuláció lehetőségét, jellegzetesen szennyező eljárás és vizes hulladékok esetében drága is, ezért ez a legkevésbé előnyben részesített megoldás.

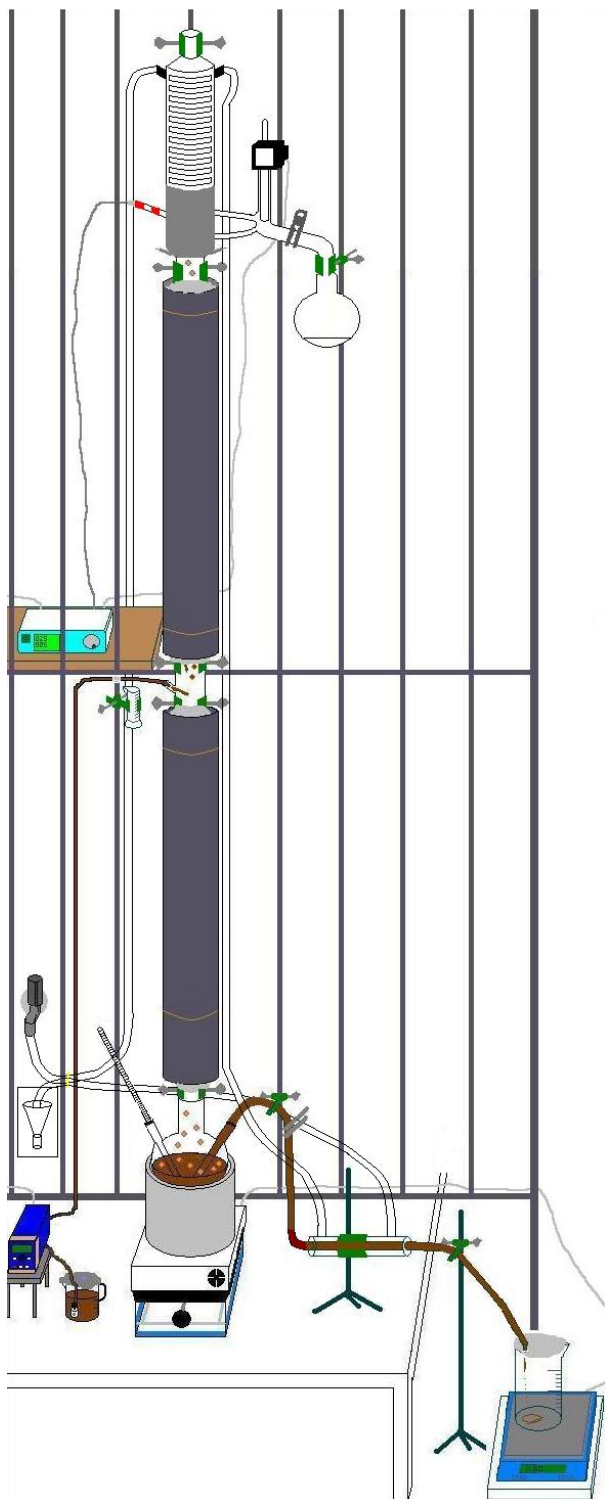
A szóba jöhető fiziko-kémiai módszerek közé tartoznak azok az elválasztó egységek, melyek működése a relatív illékonyságok különbözőségén alapul. Ha a szerves szennyező anyagok illékonyabbak, mint a víz, vagy heteroazeotrópot formálnak vízzel, akkor a desztilláció valamelyik alternatíváját, pl. a sztrippelést, rektifikálást, egyszerű lehajtást sikerrel alkalmazhatjuk. Ilyen illékony anyagok lehetnek a szerves oldószerek (Volatile Organic Compounds, VOC) és a szerves halogénvegyületek (Adsorbable Organically Bound Halogens, AOX). Ezen fiziko-kémiai módszerek előnye az, hogy a kérdéses szerves szennyező komponensek visszanyerhetők és újrahasznosíthatók (Lucia, EJ 2003; Dursun, D & Sengul, F 2006; Pinto, RTP et al. 2005; Masango, P 2005).

A FELADAT

A gyógyszergyári technológiai hulladékvizek jelentős mennyiségben tartalmaznak illékony oldószereket és illékony szerves halogénvegyületeket. Ezeket az oldószereket vízgőzös sztrippeléssel el lehet távolítani. A vízgőz alkalmazása sokkal előnyösebb, mint a levegőé, mert levegővel történő sztrippelés esetén az illékony szennyezés a levegőbe kerül, és az további, többnyire nehézkes, nehezen kivitelezhető kezelést igényel (Mizsey, P 2011). A vízgőzzel történő kihajtás környezetvédelmileg még kedvezőbb, ha a kihajtott illékony anyagokat dúsítjuk, azaz teljes rektifikáló kolonnát, desztilláló oszlopot alkalmazunk. Ilyenkor a kolonna fejtermékében koncentrált, újrahasznosítható formában kapjuk meg az illékony szerves komponenst, amely eredetileg szennyezés volt, a technológiai hulladékvíz pedig mentes lesz az illékony szerves komponensektől, azaz az illékony szennyezésektől.

Az EGIS Gyógyszergyár egyik termékének gyártása során jelentős mennyiségű illékony szerves vegyületet, elsősorban diklórmetánt tartalmazó hulladékvíz keletkezik. A feladat a diklórmetán eltávolítása olyan mértékben, hogy a gyógyszergyári hulladékvíz AOX értéke a 8 ppm-es csatornázhatósági határérték alatti legyen, összhangban a 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendeletben foglaltakkal.

EREDMÉNYEK

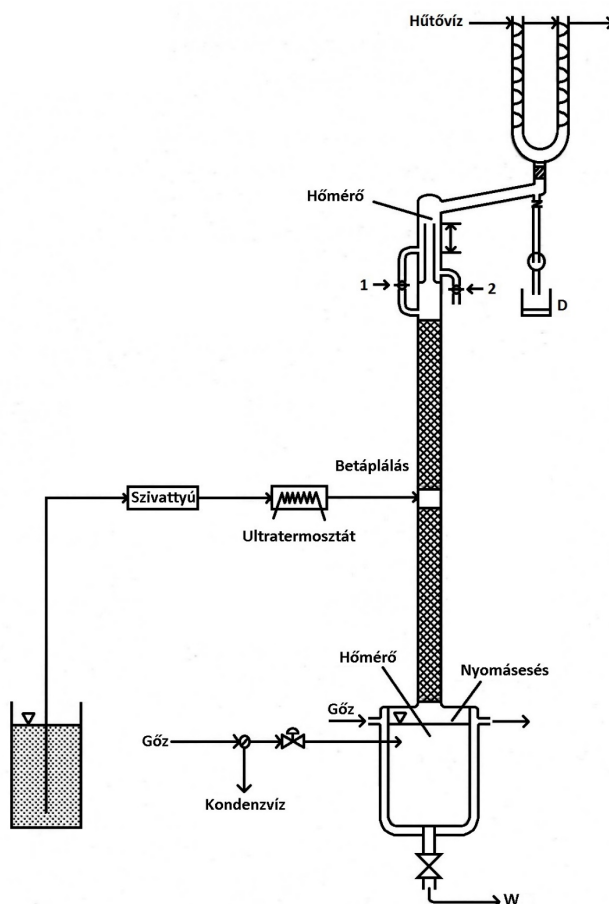


A diklórmetán eltávolítására, az előbbieknél megfelelően, olyan eljárást terveztünk, mely rektifikáción alapszik. Az eljárás kidolgozása érdekében először laboratóriumi kísérleteket végeztünk, amelyhez rektifikáló oszlopot építettünk (2. ábra).

2. ábra. Laboratóriumi méretű folyamatos működésű rektifikáló oszlop (Tóth, AJ 2011; Cséfalvay, E et al. 2015)

A folyamatos üzemű laboratóriumi kísérletek igazolták az elmélet helyességét: alacsony fejtermék-elvétel (a betáplálás 1–2%-a) és 10–50 között változó refluxarány alkalmazása mellett a kezelt hulladékvíz AOX értéke 8 ppm alatti lesz. A rektifikáló oszlop fejterméke kétfázisú volt, amelyből egyszerű fázis-szeperációval kinyerhettük a diklórmetánt.

A sikeres laboratóriumi kísérletek után félüzemi méretű berendezést építettünk, melyben megismételtük a kísérletet, azaz ellenőriztük, hogy a léptéknövelés nem okoz-e olyan jelenségeket, melyek befolyásolhatják az eljárás sikerességét, pl. a falhatás következtében (l. 3. ábra).



3. ábra. Félüzemi méretű folyamatos működésű rektifikáló oszlop
(Mizsey, P & Tóth, AJ 2012; Tóth, AJ 2015)

A félüzemi oszlopon a kísérleteket olyan típusú rendezett töltettel végeztük el, amelyet a gyógyszergyárban megépítendő rektifikáló oszlopban terveztünk alkalmazni. A kísérletek kimenetele visszaigazolta a laboratóriumi eredményeket: a desztillátum a betáplálás kb. 2%-a volt csökkentett ($R = 10\text{--}20$) refluxarány mellett, ami energetikailag kedvezőbbé tette a fejlesztést.

Ezután üzemi méretű kolonnát terveztünk (l. 4. ábra).



4. ábra. A diklórmétánt eltávolító ipari méretű kolonna
(Tóth, AJ 2015; Tóth, AJ & Mizsey, P 2015)

A kolonna jelenleg messze az elvárások felett teljesít. Kisebb refluxaránnal üzemel, mint a félüzemi kísérletek során, ami jelentős gőzmegtakarítást eredményez. A kolonna fenéktermékében a kimutathatósági határ alá került a diklórmétán. A desztillátumból egyszerű fázisszeparációval nyerhető ki a tiszta diklórmétán, amelyet az üzemben lehet újrahasznosítani.

AZ ELJÁRÁS ÉS A BERENDEZÉS ÚJSZERŰSÉGE, INNOVATÍV MÉRNÖKI MEGOLDÁSOK

A **kiforraló üstbe történő direkt gőzbevezetés hígító hatása** azt eredményezi, hogy a **kimutatási határ alá csökken az elfolyó vízben a halogén szennyezés**.

Mindössze 25 kg/h gőzt igényel a technológia köszönhetően annak, hogy **hőintegrációt** alkalmazunk, vagyis az elfolyó meleg hulladékvízzel előmelegítjük a betáplálást. *Így az elválasztási eljárás 90%-os energia-megtakarítással jár.*

Nem utolsó sorban a **dúsító szakasz alkalmazása** miatt a *kinyert szerves halogénvegyület újrahasznosítható*. Látható, hogy emiatt a kezelési eljárás illeszkedik a körforgásos gazdaság koncepciójába.

AZ ELJÁRÁS ÉS A BERENDEZÉS GAZDASÁGI ÉS TÁRSADALMI HASZNA

Ha az üzem a keletkezett hulladékvizet kezeletlenül a közcsontrába engedné, akkor a kirótt szennyvízdíj megfizethetetlen mértékű lenne, ezért a gyártónak már pusztán az üzem működésének fenntartása miatt is elengedhetetlen valamilyen hulladékkezelési eljárás alkalmazása.

A büntetés kiszámításának menetét a 220/2004. (VII. 21) Korm. rendelet 2. számú melléklete alapján kell végezni. Itt az olvasható, hogy a határértéket túllépő AOX-szennyezésre a fajlagos bírságtétel rendkívül nagy, 70 000 Ft/kg. Összehasonlításképpen a KOI-ra 70 Ft/kg, nem megfelelő pH-ra 35 Ft/kg ez az érték.

A berendezés gazdasági hasznát konkrét adatok támasztják alá. Az 1. táblázat jelzi, hogy az oszlop 2 éven belül megtérült (Réti, G 2014).

Beruházási költség	87 millió Ft
Éves üzemeltetési költség	18 millió Ft
Éves megtakarítás	65 millió Ft
Megtérülési idő	1 év 10 hónap
Üstmaradék AOX	< 1 ppm

1. táblázat. Szerves halogénmentesítő kolonna gazdasági adatai (Réti, G 2014)

A valódi haszon a gyártónál még ennél is nagyobb, mert ezzel a berendezéssel több hulladékvizet is sikerrel ártalmatlanítanak: többek között az alkoholos oldószerek értéknövelő újrahasznosítására is alkalmas az oszlop.

ÖSSZEFOGLALÁS

A BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék által a technológiai hulladékvizek AOX-, jelen esetben diklórmétán-mentesítésre kidolgozott és megtervezett eljárást a gyógyszergyár megvalósította. Az eljárás az üzemben keletkező technológiai hulladékvizek AOX- és VOC-tartalmát kimutathatósági határuk alá csökkenti. A hulladékkezelési feladatot nem vesszük ki az üzemen kívülre, illetve az anyagok újrahasznosítása révén törekszünk a folyamatok zárására, a körforgásos gazdaság megvalósítására a magyar vegyiparban.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönjük az OTKA 112699-es számú projekt támogatását.

FELHASZNÁLT IRODALOM

- Bélis-Bergouignan, M-CI & Oltra, V & Saint Jean, M 2004, Trajectories towards clean technology: example of volatile organic compound emission reductions, *Ecological Economics*, vol. 48, issue 2, pp. 201–220.
- Cséfalvay, E & Benkő, T & Valentinyi, N & Tóth, AJ & Tukacs, JM & Gresits, I & Kovács, A & Rácz, L & Solti, Sz & Mizsey, P 2015, Kell-e aggódnunk, ha ráfolyik a benzin az autógumira?, *Ipari Ökológia*, vol. 3, no. 1, pp. 3–16.
- Dursun, D & Sengul, F 2006, Waste minimization study in a solvent-based paint manufacturing plant, *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 47, no. 4, pp. 316–331.
- EB 2014, COM(2014) 398 final: Úton a körkörös gazdaság felé: "zéró hulladék" program Európa számára, Brüsszel, Belgium, megtekintve 2016. november 21,

- [http://www.europarl.europa.eu/meetdocs/2014_2019/documents/com/com_com\(2014\)0398_/com_com\(2014\)0398_hu.pdf](http://www.europarl.europa.eu/meetdocs/2014_2019/documents/com/com_com(2014)0398_/com_com(2014)0398_hu.pdf) >.
- Getzner, M 2002, The quantitative and qualitative impacts of clean technologies on employment, *Journal of Cleaner Production* 2002, vol. 10, issue 4, pp. 305–319.
- IETC 2015, (International Environmental Technology Centre), *Global Waste Management Outlook (GWMO)*, International Solid Waste Association, Bécs, Ausztria <http://unep.org/ietc/ourwork/wastemanagement/GWMO>.
- Lucia, EJ 2003, Finger co-solvent selection and recovery, *Advances in Environmental Research*, vol. 8, no. 2, 197–211.
- Masango, P 2005, Cleaner production of essential oils by steam distillation, *Journal of Cleaner Production*, vol. 13, no. 8, pp. 833–839.
- Mizsey, P 1994, Waste reduction in the chemical industry: a two level problem, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 37, no. 1, pp. 1–13.
- Mizsey, P 2011, Technológiai hulladékvizek kezelése fiziko-kémiai módszerekkel, Plenáris előadás, *Műszaki Kémiai Napok – 2011*, Veszprém.
- Mizsey, P & Tóth, AJ 2012, Ipari ökológiai elvek alkalmazása technológiai hulladékvizek fiziko-kémiai módszerekkel történő kezelésénél, *Ipari Ökológia*, vol. 1, no. 1, pp. 101–125.
- Pinto, RTP & Lintomen, L & Luz Jr, LFL & Wolf-Maciel, MR 2005, Strategies for recovering phenol from wastewater: thermodynamic evaluation and environmental concerns, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 228–229, pp. 447–457.
- Réti, G 2014, Globális célok – helyi megoldások az Egis környezetvédelmében, In: *Ablakon Bedobott Pénz Katalógus*, KÖVET Egyesület, pp. 12–13.
- Tóth, AJ 2011, *Gyógyszergyári hulladékvizek fiziko-kémiai kezelése*, MSc diplomamunka, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem.
- Tóth, AJ 2015, *Liquid waste treatment with physicochemical tools for environmental protection*, PhD dolgozat, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem.
- Tóth, AJ & Mizsey, P 2015, Comparison of air and steam stripping: removal of organic halogen compounds from process wastewaters, *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 12, issue 4, pp. 1321–1330.
- Tóth AJ & Haáz E & Mizsey P 2016, A vegyészmérnöki tudomány a hulladékvizek ártalmatlanításában: műszaki megoldások a körforgásos gazdaság jegyében, *Élet és Tudomány*, közlésre elfogadva, 2016.
- Vadász, NZs (szerk.) 2016, Lassan belépünk a körbe, *Zöld Ipar Magazin*, vol. 16, no. 6, pp. 20–21.